



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 23/00, C08K 5/15, 9/04, C07D 493/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/33851</p> <p>(43) 国際公開日 1998年8月6日(06.08.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00420</p> <p>(22) 国際出願日 1998年2月2日(02.02.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/37194 1997年2月4日(04.02.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本理化株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒612-8224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小林稔明(KOBAYASHI, Toshiaki)[JP/JP] 〒631-0806 奈良県奈良市朱雀5丁目11の16 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 BR, CN, JP, KR, NO, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54)Title: PARTICULATE DIACETAL COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND MOLDING</p> <p>(54)発明の名称 粒状ジアセタール組成物、その製法及びポリオレフィン樹脂組成物及び成形体</p> <p>(57) Abstract A particulate diacetal composition comprising (a) a powder of a diacetal such as 1,3:2,4-bis-O-(benzylidene)-D-sorbitol or a nuclear substitution derivative thereof and (b) a binder, characterized in that it is prepared by stirring a mixture containing a powdery starting materials for the diacetal and a binder at a temperature which is not lower than the melting or softening point of the binder and is lower than the melting point of the diacetal and molding the resultant compound into particles, optionally further pulverizing the obtained particulate molding, and also in that each particle of the particulate diacetal composition is an agglomerate comprising diacetal particles bonded to one another with the binder, and the binder in the composition covers part or all of the surfaces of the diacetal particles or is adherent to part or all of the surfaces; a resin composition obtained from the particulate diacetal and a polyolefin resin; and a molding obtained from the resin composition.</p>		

(57) 要約

本発明は、(a) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (ベンジリデン) - D - ソルビトール又はその核置換体等のジアセタールの粉末及び(b)バインダーを含む粒状ジアセタール組成物であって、該粒状ジアセタール組成物は、ジアセタールの原料粉末及びバインダーを含む混合物を、該バインダーの融点又は軟化点以上であって且つジアセタールの融点未満の温度で攪拌し、得られるコンパウンドを粒状に成形してなるか、又は、得られた粒状成形物を粉碎してなるものであり、上記粒状ジアセタール組成物中のジアセタール粒子は、バインダーにより結合されて集合しており、上記粒状ジアセタール組成物中のバインダーは、ジアセタール粒子の表面の一部又は全面を被覆した状態で又はジアセタール粒子の表面の一部又は全面に付着した状態で存在していることを特徴とする粒状ジアセタール組成物及びその製造法、並びに、該粒状ジアセタールとポリオレフィン樹脂とから得られる樹脂組成物、該樹脂組成物から得られる成形体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

A  
A  
A  
M  
T  
AT  
AL  
AU  
AZ  
AB  
BB  
BE  
BF  
BG  
J  
BR  
Y  
AF  
FG  
CC  
CG  
CH  
I  
CM  
NU  
YZ  
DE  
KE  
ES

ア  
ニ  
バ  
アル  
メル  
ス  
ー  
ゼ  
ル  
オ  
ポ  
バ  
ペ  
ブル  
ナ  
シ  
ラ  
ダ  
央  
ン  
コ  
ス  
カ  
メ  
国  
中  
キ  
テ  
ド  
エ  
ス

ア  
リ  
ア  
リ  
ヤ  
ン  
ツ  
ェ  
ゴ  
ビ  
ナ  
  
フ  
ァ  
ソ  
  
シ  
力  
和  
國  
  
ボ  
ン  
ブ  
ス  
マ  
ト  
イ  
ン  
ク  
ア  
ニ  
ン

[illegible][illegible][illegible]

## 明細書

### 粒状ジアセタール組成物、その製法及び ポリオレフィン樹脂組成物及び成形体

5

#### 技術分野

本発明は、新規有用な粒状ジアセタール組成物及びその製法、当該ジアセタール組成物を用いて得られるポリオレフィン樹脂組成物及び成形体に関する。

10

#### 背景技術

ジベンジリデンソルビトール及びその核置換体に代表されるジアセタールは、ポリオレフィン樹脂用の核剤や各種流動体のゲル化剤などとして広く適用されている機能性薬剤である。

15      これまでのジアセタールの商品形態は、みかけ比重が0.1～0.2程度の嵩高い微粉末状であった。また、ジアセタール粉末を更に超微粒子化してポリオレフィン樹脂への溶解性を向上させる方法も提案されている（特開平6-145431号）。

20      超微細粉末は、みかけ比重が0.1以下に小さくなるため移送性に劣り、配管やホッパーにおいてブリッジングを起こしたり、又、粉塵爆発の危険性を増大させる粉

塵を生じ易いという問題点に加えて、更に、貯蔵中に凝集して硬いケーキを形成する傾向があり、貯蔵安定性に欠けるという問題点を抱えている。

5 同様に、微粉末状のジアセタールにおいては、樹脂又は流動体に添加するに際して粉塵を発生しやすく、又、ぬめり性（粉末間の強い付着性）を有するため流動性が乏しく、配管やホッパーにおいてブリッジングを起こし易い傾向がある。また、貯蔵中に凝集する傾向が認められる。

10 そのため、移送性や貯蔵安定性を改善し、粉塵爆発の防止や粉塵を伴わない良好な作業環境を維持するための十分な微粉末対策をとる必要があった。しかしながら、これまでジアセタルの有する移送性や粉塵や貯蔵安定性などについての問題点を解消する方法については知ら  
15 れていない。

尚、プラスチック添加剤を粒状化する技術は知られている。D E 3 6 3 9 8 7 4 公報は、充填剤、核剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤などの添加剤を100℃以下で活性を有する担体／バインダーと混合  
20 し、100℃以下で圧縮して粒状の添加剤を製造する方法及び製造装置を開示している。しかしながら、当該公報には核剤の種類及びバインダーの種類について何ら具

体的に記載されていない。従って、当該技術は、特定の化合物に関して移送性の改善や粉塵対策を企図して提案されたものではない。

また、特公昭 6 4 - 4 2 3 号及び特開平 1 - 1 2 6 3  
5 5 2 号には、高級脂肪酸を含有する水性エマルジョンに粉末状ジアセタールを添加して、攪拌後、粉末を分離、乾燥することにより、ジアセタール粒子表面に高級脂肪酸が被覆された状態で存在する粉末状のジアセタール組成物が得られることが記載され、これを配合して得られる樹脂組成物の透明性や剛性等の物性が向上する旨記載  
10 されている。

また、特開平 8 - 2 4 5 8 4 3 号には、カルボン酸アミドやベヘン酸の溶媒溶液又は分散液にジアセタール粉末を混和し、溶媒を除去することによりジアセタール粒子とカルボン酸アミドやベヘン酸とを混和してなる粉末状組成物、又は、カルボン酸アミドの液状エマルジョンにジアセタール粉末を添加して溶媒を蒸発乾燥することによりカルボン酸アミドでジアセタール粉末表面を被覆した粉末状ジアセタール組成物が開示され、特にカルボン酸アミドを用いることにより、ジアセタールの融点が低下し、より低い温度で成形が可能となることが開示  
15 されている。  
20

しかしながら、上記の粉末状組成物では、被覆剤の融点が比較的低いため或いは2次結晶化等のため、貯蔵時の融着等による凝集が生じやすい。また、みかけ比重が最大でも0.38以下であることも要因の一つとなっており、  
5 粉体流動性ないし移送性の顕著な改善は認められない。

より具体的には、特公昭64-423号及び特開平1-126352号の方法では、ジアセタール粒子の表面が高級脂肪酸により被覆される。しかし、粉末のみかけ比重は0.3前後であることも要因の一つとなっており、  
10 粉体流動性は不十分である。また、60℃前後で又は荷重された状態で、凝集する傾向が強い。

特開平8-245843号の方法は、溶媒が混和のために必須であるので、溶媒の回収装置及び混和装置の大型化が必要となり、経済的価値が低い方法である。また、  
15 溶媒除去時に粉末状ジアセタール組成物の粒子に生ずると思われる空孔により、粉末のみかけ比重が0.3前後であることも要因の一つとなっており、粉体流動性は未だ不十分である。

#### 発明の開示

20 本発明は、ジアセタールが本来有する樹脂改質特性や溶融樹脂への溶解性や分散性又はゲル化特性を損なうことなく、自動計量などの易作業性、防塵・防爆などの安

全性及び配管内やホッパーにおける移送性などに優れ、粉塵の立たない取り扱いの容易な貯蔵安定性の良好な商品形態の新規有用なジアセタールを安価な製法により提供することを目的とする。

- 5      本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、ジアセタールを必須成分として構成される組成物の商品形態を、特殊な溶剤回収等の大型装置を用いることなく、みかけ比重が0.4以上、特に0.5以上の微粒子状（或いは更に微細な超微粒子状）、ないしは、  
10 粒状に成形することにより、移送性の向上、粉塵の問題の解決、ジアセタール粉体を貯蔵又は運搬するための容器のコンパクト化等が図られるのではないかと考えた。

- しかし、その一方で、ジアセタールを粒状に成形することにより、みかけ比重が大きくなるため、ジアセタールが本来有する樹脂改質特性や溶融ポリオレフィン樹脂への溶解性や分散性又はゲル化特性が低下するのではないかととも危惧された。なぜならば、みかけ比重を増大させて粒状化することと、溶融ポリオレフィン樹脂への分散性ないし溶解性とは、二律背反の関係にあると思われるからである。例えば、ジアセタール粉末を圧縮して粒  
15      状に成形すると、ジアセタール粉末の粒子を構成するジアセタール結晶の集合状態がより密になり、溶融ポリオ  
20

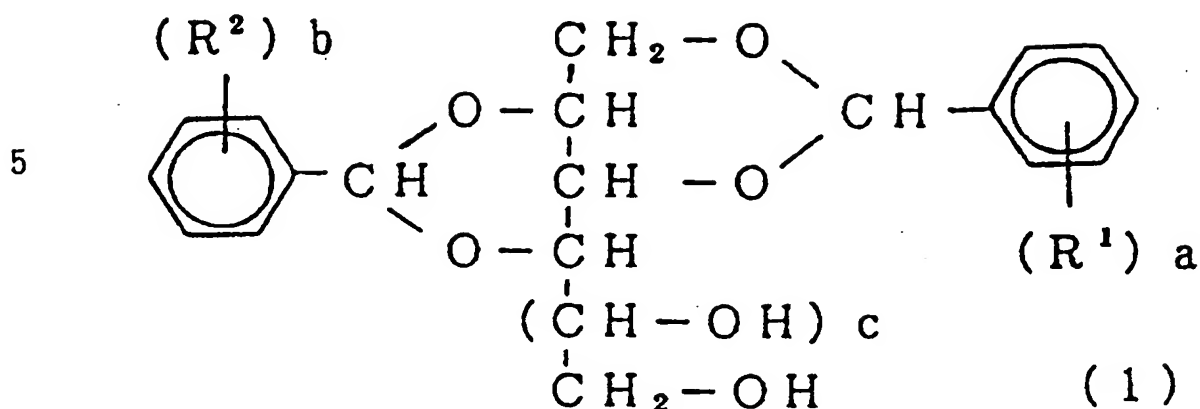
レフィン樹脂への分散性ないし溶解性が低下すると考えられた。

かかる状況下、本発明者らは、鋭意研究した結果、一定のバインダーを、水や有機溶媒等の液体媒体に溶解ないし分散させた状態ではなく、製造工程で回収が必要となる液体媒体を用いることなく、バインダーを熔融状態でジアセタール粉末と混合し、得られる混合物を粒状に成形するか、又は、該粒状成形物を粉碎することにより、増大したみかけ比重を有し、且つ、貯蔵安定性と移送性が良好な粒状物が得られ、しかも、驚くべきことには、この粒状物は、みかけ比重が増大したにも拘わらず、熔融ポリオレフィン樹脂への分散性ないし溶解性が向上しており、上記目的が達成されることを見出した。

即ち、本発明者は、ジアセタール粉末とバインダーとを含む混合物を、バインダーの融点又は軟化点以上の温度であって、且つ、ジアセタールの融点未満の温度で混合してジアセタール粉末の粒子表面を被覆し、得られるコンパウンドを粒状に成形してなる粒状ジアセタール成型物又は該粒状ジアセタール成型物の粉碎物が、上記目的を達成することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。



即ち、本発明は、一般式（１）



10

[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、夫々、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。 $a$ 及び $b$ は、夫々、1～5の整数を示す。 $c$ は0又は1を示す。]

で表されるジアセタールの粉末及びバインダーを含む粒状ジアセタール組成物であって、

該粒状ジアセタール組成物は、上記一般式(1)で表  
されるジアセタールの原料粉末及びバインダーを含む混  
20 合物を、該バインダーの融点又は軟化点以上であって且  
つジアセタールの融点未満の温度で攪拌し、得られるコ  
ンパウンドを粒状に成形してなるか、又は、得られた粒

状成形物を粉碎してなり、

上記粒状ジアセタール組成物中のジアセタール粉末の粒子は、バインダーにより結合されて集合しており、

5 上記粒状ジアセタール組成物中のバインダーは、各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面を被覆した状態で又は各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面に付着した状態で存在している

ことを特徴とする粒状ジアセタール組成物を提供するものである。

10 上記粒状ジアセタール組成物中のジアセタールの粒子を構成するジアセタール微細結晶は、上記粒状化のための成形加工時の圧縮により、原料のジアセタール粉末の粒子を構成するジアセタール微細結晶に比し、より密に集合した状態となっている。

15 また、本発明は、上記本発明の粒状ジアセタール組成物及びポリオレフィン樹脂から得られるポリオレフィン樹脂組成物、並びに、該ポリオレフィン樹脂組成物を成形して得ることができる成形体をも提供するものである。

20 本発明では、上記原料のジアセタール粉末が粒状化のための成形加工時に、設定された圧縮比での圧縮、混合、押し出し等の操作により圧力を受けるので、該粉末を構

成するジアセタール微細結晶の集合状態がより密になる。  
従って、原料ジアセタール粉末の粒子を構成するジアセ  
タール微細結晶の集合状態に比し、本発明の上記粒状ジ  
アセタール組成物中のジアセタール粉末の粒子を構成す  
5 るジアセタール微細結晶の集合状態がより密になり、そ  
の結果、みかけ比重が増大する。

本発明の上記粒状ジアセタール組成物のうち、上記ジ  
アセタール粉末とバインダーとのコンパウンドを粒状に  
成形してなる粒状成形物は、多数のジアセタール粒子が  
10 上記バインダーによって結合されて集合したものであり、  
各ジアセタール粒子については、上記バインダーがジア  
セタール粒子表面の一部又は実質上全面を被覆した状態  
で存在している。

また、上記粒状成形物を粉砕してなる粒状ジアセター  
15 ル組成物においても、複数のジアセタール粒子がバイン  
ダーによって結合されて集合しており、バインダーがジ  
アセタール粒子表面の一部又は全面を被覆している。

いずれの場合も、粒状組成物において、バインダーは、  
ジアセタール粒子の内部には実質上存在していない。

20

以下、本発明を詳しく説明する。

### ジアセタール

前記一般式(1)において、炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、n-ブチル基等を例示できる。炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等を例示できる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ふっ素原子等を例示できる。

a 及び b は、それぞれ1～5の整数であり、特に好ましくは1～3である。c は、好ましくは1である。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> で示される置換基の置換位置は、a 及び b が1の場合は、o-、m-又はp-位であり、a 及び b が2の場合は、2, 4-位、3, 4-位、3, 5-位等を例示でき、a 及び b が3の場合は2, 4, 5-位、3, 4, 5-位等を例示できる。

前記一般式(1)で表されるジアセタールの代表例としては、

- ・ 1, 3 : 2, 4-ビス-O-(ベンジリデン)-D-ソルビトール、
- 20   ・ 1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
- ・ 1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-エチルベンジリ

- デン) - D - ソルビトール、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( p - イソプロピルベンジリデン) - D - ソルビトール、
  - ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 4 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、
  - 5    ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 4 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、
  - ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 4 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、
  - ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 5 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、
  - 10    ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 4, 5 - トリメチルベンジリデン) - D - ソルビトール及び
  - ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( p - クロロベンジリデン) - D - ソルビトール
  - ・ 1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - ( 2, 4 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール
  - 15    ・ 1, 3 - O - ( 2, 4 - ジメチルベンジリデン) - 2, 4 - O - ベンジリデン - D - ソルビトール
  - ・ 1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - ( 3, 4 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール
  - 20    ・ 1, 3 - O - ( 3, 4 - ジメチルベンジリデン) - 2, 4 - O - ベンジリデン - D - ソルビトール
- 等が挙げられる。これらは、夫々単独で又は2種以上を

適宜組み合わせて用いられる。

これらジアセタールは、いずれも公知で入手容易なものであるか、或いは公知の方法により容易に製造できる。

本発明では、これらジアセタールの粉末を使用するが、  
5 その粒子径は特に限定されず、現在市場で入手できる粉末状の製品、或いは製造工程中のジアセタールが粉末の形態で使用できる。

これら原料とするジアセタール粉末のみかけ比重は、通常0.1～0.2程度、大きくても0.3程度である。

10 また、一般には、原料のジアセタール粉末の平均粒径は、1  $\mu$ m～1 mm程度、好ましくは10  $\mu$ m～500  $\mu$ m程度であるのが、有利である。

ここで、ジアセタールの粉末の平均粒径（ $\mu$ m）は、堀場製作所製のレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置  
15 「LA-910」（商品名）を用いて測定したものである。

### バインダー

かかるジアセタールを粒状に保持するために適用されるバインダーとしては、適用するジアセタールの融点以下（例えば、230℃以下、好ましくは200℃以下、特に0℃～180℃）の融点又は軟化点を有する有機化  
20

合物が適している。

かかるバインダー成分であれば、ジアセタールを固体状に保ったままでバインダーを必要に応じて加温して液状化し、得られる粉末、ペースト状物又は組成物を、混練押し出しする、圧縮加圧してタブレット化する等の粒状化操作の後、冷却すると、バインダー効果を発揮させ、みかけ比重が大きく、流動性、移送性及び貯蔵安定性の良好なジアセタールの粒状物（タブレット、ペレット、顆粒等の形態にある）とすることができる。

10 本発明で推奨されるバインダーとして、具体的には、高級脂肪酸、高級アルコール、ポリプロピレングリコール、脂肪酸アルキルエステル、水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸、水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、  
15 ル、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪族炭化水素、油脂、高級脂肪酸アミド、ロジン及びロジン誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物であって、好ましくは融点又は軟化点が使用するジアセ  
20 タールの融点未満、好ましくは200℃以下、特に0℃～180℃程度のものが挙げられる。

上記高級脂肪酸としては、炭素数14～40、好まし

くは 16 ~ 24 の飽和若しくは不飽和の脂肪酸が推奨され、特にステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘニン酸、ダイマー酸などが好ましい。

5 高級アルコールとしては、炭素数 8 ~ 40、好ましくは 16 ~ 24 の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールが推奨され、特にステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノールなどの二量化アルコールなどが好ましい。

10 ポリプロピレングリコールとしては、分子量 400 ~ 7,000 程度のものが好ましい。

脂肪酸アルキルエステルとしては、炭素数 8 ~ 22、好ましくは 14 ~ 18 の飽和若しくは不飽和の脂肪酸と炭素数 4 ~ 22 の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和脂肪族アルコールとのエステルが推奨され、特にブチルステアレート、オクチルステアレートなどが好ましい。

水酸基を 1 個有していてもよい多価カルボン酸及び水酸基を 1 個有していてもよい多価カルボン酸のエステルとしては、特に炭素数 2 ~ 18 程度のジ、トリ又はテトラカルボン酸等の多価カルボン酸であって水酸基を 1 個  
20 有していてもよいもの、並びに該水酸基を 1 個有していてもよい多価カルボン酸と、炭素数 2 ~ 22 の飽和若し



くは不飽和の脂肪族アルコールとのエステル、特にモノ、ジ又はトリエステル等が推奨される。該水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸としては、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、アセチルクエン酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ブタンテトラカルボン酸などが、単独使用成分として又は上記水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸のエステル合成用の酸成分として、例示される。また、炭素数2～22の飽和若しくは不飽和の脂肪族アルコール成分としては、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、セチルアルコール、ベヘニルアルコール、n-オクタノール等が例示される。リンゴ酸のエステルとしては、リンゴ酸モノアルキル（炭素数2～22）エステルが好ましい。これら水酸基を1個含有していても良い多価カルボン酸のエステルのうちでも、特に、クエン酸モノ（ジ又はトリ）ステアリルエステル、リンゴ酸モノステアリルエステル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸-2-エチルヘキシル、アジピン酸n-オクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ラウリルなどが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステル（全エステル及び部分

エステルを含む。)としては、2価～6価の多価アルコールと炭素数8～22の全エステル又は部分エステルを例示できる。特に、グリセリンと炭素数8～22の脂肪酸とのモノ(又はジ)エステル及びそれらのアセチル化物、

5 ソルビタン脂肪酸(炭素数8～22)エステル、エチレングリコール脂肪酸(炭素数8～22)エステル、プロピレングリコール脂肪酸(炭素数8～22)エステル、蔗糖脂肪酸(炭素数8～22)エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸(炭素数8～22)エステル、トリ

10 メチロールプロパン脂肪酸(炭素数8～22)エステル、ポリグリセリン脂肪酸(炭素数8～22)エステル、ポリオキシエチレン(例えば20モル)グリセリン脂肪酸(炭素数8～22)エステル、ポリオキシエチレン(例えば20モル)ソルビタン脂肪酸(炭素数8～22)エ

15 ステル、ポリエチレングリコール脂肪酸(炭素数8～18)エステル、ポリプロピレングリコール脂肪酸(炭素数8～18)エステルが推奨される。これらのうちでも、特にペンタエリスリトールステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンラウリン酸エステル、ジグリセ

20 リンステアリン酸エステルなどが好ましい。

ポリオキシエチレン高級アルキルエーテルとしては、炭素数12～22程度の高級アルコールに、エチレンオ

キシドを1～20モル程度付加したものが好ましい。

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルとしては、炭素数1～18程度アルキル基を有するフェノールに、エチレンオキシドを1～20モル程度付加したも

5 のものが好ましい。

脂肪族炭化水素としては、流動パラフィン、合成パラフィン、クマロン樹脂、インデン樹脂、白色鉱油、石油樹脂、水素化石油樹脂、石油系ワックス、微晶ワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピ

10 レンワックス、無臭軽質炭化水素などが挙げられ、特にポリエチレンワックス（好ましくは、数平均分子量が400～8,000）、ポリプロピレンワックス（好ましくは、数平均分子量が200～9,000）などのポリオレフィンワックス、水素化石油樹脂などが好ましい。

15 油脂としては、水添食用油脂、水添ひまし油、水素化抹香鯨油、ぬかろう等が挙げられる。

高級脂肪酸アמידとしては、炭素数8～22の脂肪酸アמיד、エチレンビス（C<sub>14</sub>～C<sub>22</sub>脂肪酸）アמידなどが挙げられる。

20 上記のバインダーの中でも、特に、ステアリン酸、ベヘニン酸、ダイマー酸、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-オクチル

- ドデカノール、2-デシルテトラデカノール、ブチルステアレート、オクチルステアレート、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、クエン酸モノ（ジ又はトリ）ステアリルエステル、リン
- 5   ゴ酸モノステアリルエステル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸-2-エチルヘキシル、アジピン酸オクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ラウリル、ぬかろう、ペンタエリスリトールステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンラウリン酸エステル、ジグリセ
- 10   リンステアリン酸エステル、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス及び水素化石油樹脂、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート等のモノグリセライド類及びステアリン酸アマイド、オレイン酸アマイド等のアマイドよりなる群から選ばれる少なくとも
- 15   も1種の有機化合物が好ましい。

バインダーの使用量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、ジアセタール及びバインダーの種類と組合せによって適宜選択することができるが、通常、原料とする一般式（1）のジアセタールの粉末

20   100重量部に対し、1～100重量部が推奨され、特に2～20重量部が好ましい。1重量部未満の量では目的に合致した粒状物が得られにくく、100重量部を越

えて適用したとしても特別優位差は認められない。

### 粒状ジアセタール組成物

- 5 本発明の粒状ジアセタール組成物は、ジアセタールの原料粉末及びバインダーを含む混合物を、バインダーの融点又は軟化点以上の温度であって且つジアセタールの融点未満の温度で攪拌し、得られたコンパウンドを粒状に成形してなるか、又は、該粒状成形物を粉砕してなるものである。
- 10 上記ジアセタールの原料粉末とバインダーを含む混合物を調製する場合、粉末形態のバインダーを使用して、ジアセタール原料粉末と粉末バインダーとを事前に予備混合することが、コンパウンドの均一性を高めるために有効であり、好ましい。
- 15 こうして得られる本発明の粒状ジアセタール組成物において、各ジアセタール粒子は、成形時の圧力により、構成ジアセタール微細結晶の集合状態がより密となっている。そして、本発明の粒状ジアセタール組成物中の各
- 20 ジアセタール粉末の粒子は、その表面が実質上全面的に又は部分的にバインダーで被覆されているが、バインダーは、ジアセタール粉末の粒子の表面の一部又は全面に付着しているだけであり、粒子内部では、バインダー濃

度は極めて希薄であり、実質上バインダーは存在していない。

本発明の粒状ジアセタール組成物は、かかるジアセタール粒子がバインダーにより結合され、圧縮されながら  
5 成形されて粒(grains)に形成されたものである。又、これを粉碎して微粉末としてもよい。

粒の形態としては、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、具体的には、顆粒状、塊状、球状、半球状、二連球状、針状、ビーズ状、板状、円錐、  
10 四角錐、直方体、立方体、六角柱、円筒状や円柱状、微粉末状の種々の形態が挙げられる。

尚、推奨される具体的な形態の一例として、断面直径の平均値が、0.5～100mm、好ましくは0.3～10mmであり、長さの平均値が、0.5～100mm、  
15 好ましくは0.3～10mmの円柱状のジアセタール組成物を挙げることができる。その他の形状のものも、円柱状のジアセタール組成物と同様の直径サイズとすればよい。

かかる粒状物を得るために用いられる成形機としては、  
20 一般に用いられる機種はいずれも適用可能であり、例えば、圧縮比が可変のタブレットマシン、混合造粒機、解砕機、押し出し成形機などが推奨される。

いずれの成形機を使用する場合も、成形時の圧力（圧縮）により、原料ジアセタール粉末の粒子を構成するジアセタール微細結晶の集合状態が成形前に比しより密になり、得られる本発明の粒状ジアセタール成形物のみかけ比重が、0.5以上、例えば0.5～1.4、特に0.6～1.4となるのに有効な圧力（圧縮）を原料ジアセタール粒子に適用できる条件を採用するのが好ましい。

例えば、タブレットマシンを使用する場合、圧縮比としては、1.1～10が推奨され、特に2～7が好ましい。圧縮比を10を越えて設定すると、得られる粒状組成物の溶融ポリオレフィン樹脂中への分散性ないし溶解性が低下する傾向が認められる。

また、ピストン型押し出し、ロール型押し出し、スクリュュー型押し出しなどの各種押し出し成形による造粒機を用いた粒状化の際にも、加圧度合いの調整は重要であり、得られる粒状ジアセタール成形物のみかけ比重が、0.5以上、例えば、0.5～1.4程度となるように成形できる条件を設定するのが良い。

また、粒状に成形したジアセタールの粉碎は、ピンミルやハンマーミル等の衝撃粉碎機、流動層式ジェットミル等のジェット粉碎機や振動粉碎機等により行うことが

でき、必要に応じて分級しても良い。こうして得られる粉末ジアセタール組成物の平均粒径は、好ましくは  $1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \text{mm}$  程度、より好ましくは  $10 \sim 500\ \mu\text{m}$  程度である。

5      本発明の好ましい態様によれば、本発明に係る粒状のジアセタール組成物を構成する成分として、バインダーと共に、必要に応じて、少なくとも1種のカルボン酸金属塩を使用してもよい。これにより、粒状のジアセタール組成物の流動性が更に改善される。

10      かかるカルボン酸金属塩としては、乳酸、炭素数8～22の脂肪酸又は12-ヒドロキシステアリン酸のリチウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム又は亜鉛塩が推奨される。中でもステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム、2-ヒドロキシステアリン酸リチウムが好ましい。

15      カルボン酸金属塩の添加量としては、一般式(1)のジアセタール100重量部に対し、1～80重量部が推奨され、特に10～50重量部が好ましい。1重量部未満では所望の流動性改善効果が発現しにくく、一方、  
20      80重量部を越えて配合したとしても特別の優位性は認められない。

本発明の粒状のジアセタール組成物は、例えば、下記



のようにして製造することが出来る。

(1) 例えば、押し出し式造粒機のホッパーにジアセタール、ジアセタールに対して所定量のバインダー及び必要に応じて前記カルボン酸金属塩又は後述する他の樹脂用添加剤を添加し、予備混合した後、バインダーの融点  
5 或いは軟化点以上、且つジアセタールの融点未満の温度（例えば、15～230℃、好ましくは25～180℃）に加熱して混和し、粉末状又はペースト状のコンパウンドを調製する。

10 (2) 次いで、当該粉末状又はペースト状のコンパウンドを、例えば、15～120℃、好ましくは25～100℃の温度に冷却するか又はバインダーの液状を保ったまま、例えば、0.5～5mmの口径の開口部を有する目皿板を介してヌードル状に押し出す。押し出され  
15 たヌードル状物を、例えば、1～5mmの長さに切断して円柱状とする。ヌードル状物又は円柱状物を、必要に応じて常圧又は減圧下で乾燥してもよい。

また、上記の方法に代えて、上記粉末状又はペースト状のコンパウンドを、タブレットマシンを用いて、  
20 プレットに成形することもできる。

同様に、解砕機、混合造粒機を慣用されている条件下で使用しても、本発明の粒状ジアセタールを得ることが

出来る。

かくして得られる粒状ジアセタール組成物の硬度としては、 $1 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ が推奨され、なかでも  $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。硬度が  $80 \text{ kg/cm}^2$ を  
5 越える場合には溶融ポリオレフィン樹脂中に分散又は溶解しにくく、フィッシュアイを発生する傾向が認められる。また、硬度が  $1 \text{ kg/cm}^2$ 未満の強度では、破壊されやすく移送が困難となる傾向が認められる。なお、ここで上記「硬度」は、木屋式硬度計 K H T - 20（木屋  
10 製作所製）を用いて測定した単位面積当たりの破壊強度をいう。

また、本発明の粒状化ジアセタール組成物のうち、粒状に成形されたものはその製造法（成形法）を問わず、そのみかけ比重は、0.5以上、例えば、0.5～  
15 1.4、特に0.6～1.4程度の大きな値が得られるので、粉塵や融着等による凝集が生じなくなり、流動性も良好となる。そのため、ホッパー内でのブリッジングが防止される、配管内の流速が大きくなる、自動計量による仕込みが容易となる、貯蔵又は運搬のための容器  
20 がコンパクト化出来る等の工業上多大の利点がある。

更に、上記で得られたヌードル状物を切断してなるペレット、タブレット等の粒状成形物を、ピンミル、ジェ

5      ットミル粉碎機等を用いて粉碎して得られる微粉末のみ  
みかけ比重は、0.4以上、例えば、0.4～1.4、特  
に0.5～1.0であり、粉塵を発生しないし、流動性  
も優れている。また、凝集性がないので、貯蔵安定性が  
良好である。

ここで、本明細書及び請求の範囲において、上記粒状  
成形物のみかけ比重は、当該粒状成形物の重量をその体  
積で除して求められるものであり、また、上記粒状成形  
物を粉碎してなる粉体の形態にある粒状ジアセタールの  
10      みかけ比重は、メスシリンダーを用いてタッピング最密  
充填法により測定したものである。

上記のヌードル状物を切断してなるペレット、タブレ  
ット等の粒状成形物、又は、該粒状成形物を粉碎してな  
る粉末を、ポリオレフィン樹脂添加剤として用いると、  
15      バインダーはジアセタールに先立って溶融樹脂中で融解  
することも要因の一つとして、ジアセタールが本来有す  
る結晶化に際しての溶融ポリオレフィン樹脂中への分散  
性や溶解性や活性を阻害することがない。しかし、本発  
明の粒状ジアセタール組成物の溶融ポリオレフィン樹脂  
20      中への分散性や溶解性が向上する理由は不明である。又、  
本発明の粒状ジアセタール組成物は、みかけ比重が0.4  
以上、特に0.5以上であり、流動性や移送性に優れる。

即ち、粉体の流動性と溶融樹脂への分散性や溶解性との両条件を満足した粒状ジアセタール組成物が得られる。

#### ポリオレフィン樹脂組成物

5       本発明で使用するポリオレフィン樹脂は、結晶化度5～100%、好ましくは15～95%の結晶性樹脂であって、具体的にはポリエチレン系樹脂、立体規則性ポリプロピレン系樹脂及び立体規則性ポリブテン系樹脂が例示される。

10       ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン含量50重量%以上のエチレンコポリマーが例示される。

15       ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマー及びプロピレン含量50重量%以上のプロピレンコポリマーが例示される。

      ポリブテン系樹脂としては、ブテンホモポリマー及びブテン含量50重量%以上のブテンコポリマーが例示される。

20       上記各々のコポリマーは、ランダムコポリマーでもよく、ブロックコポリマーでもよい。又、これら樹脂の立体規則性はアイソタクチックでもシンジオタクチックで

もよい。

上記各々のコポリマーを構成し得るコポリマーとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、  
5 ウンデセン、ドデセンなどの $\alpha$ -オレフィン、1, 4-  
エンドメチレンシクロヘキセンなどのビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、マレイン酸などが例示できる。

10 かかる重合体を製造する為に適用される触媒としては、  
従来公知の触媒は特に制限なく適用可能であり、一般に  
使用されているラジカル重合触媒やチーグラ-ナッタ  
型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チ  
タン、四塩化チタンなどのチタンのハロゲン化物)を塩  
15 化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウムを主成分  
とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム  
化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニ  
ウムクロリドなど)とを組み合わせる触媒系や近年  
急速に進歩した種々のメタロセン触媒を使用できる。

20 本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメル  
トフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS  
K 7210-1976)は、その適用される成形方法

と成型物の物性に応じて適宜選択されるが、通常、0.01～200 g / 10分、好ましくは0.05～100 g / 10分である。このMFRの範囲内であれば、樹脂の種類或いはMFRの異なるポリオレフィン系樹脂の混合物も推奨される。

ポリオレフィン樹脂を改質するに際して適用される本発明の粒状ジアセタール組成物の添加量としては、ジアセタール換算で0.01～3 phr（即ち、ポリオレフィン樹脂100重量部当たり、0.01～3重量部）が推奨され、特に0.01～0.3 phrが好ましい。

0.01 phrでは、核剤効果が小さいため、透明性向上や機械的性質の向上等の樹脂改質効果が発現しにくく、3 phrを越えて配合したとしても優位差は認められにくく、経済的ではない。

ポリオレフィン樹脂組成物を調製し成形するに際し、本発明のジアセタール組成物と各種樹脂添加剤との夫々を別々にポリオレフィン樹脂に配合しても良い。或いは、予めラジカル禁止剤や帯電防止剤等の樹脂添加剤を本発明のジアセタール組成物に含有してなる単一形態の粒状のジアセタール組成物マスターバッチを調製し、これをポリオレフィン樹脂に配合して樹脂組成物を調製してから成形することにより、ポリオレフィン樹脂成形の作業

能率を大幅に向上することができる。

かかる樹脂添加剤としては、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1995年1月）に記載されている各種樹脂添加剤が例示され、より具体的には、安定剤〔例えば、ソルビン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの金属化合物、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ化合物、メラミンなどの窒素化合物、トリスノニルフェニルフォスファイトなどのリン化合物、3, 3'-チオジプロピオン酸ジアルキル（炭素数12～18）などの硫黄化合物〕、紫外線吸収剤〔例えば、2, 2'-ジヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、2-(2'-ヒドロキシー-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物〕、酸化防止剤〔例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンなどのフェノール系化合物、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニルフォスファイトなどのリン系化合物〕、シリコン油〔例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポ

リシロキサン」、充填剤〔例えば、クレー、カオリン、タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス（ビーズ、繊維）、木粉〕の他、発泡剤、発泡助剤、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、加工助剤などの各種樹脂添加剤が例示される。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物、特に樹脂組成物ペレットを製造するには、ポリオレフィン樹脂、上記本発明のジアセタール組成物、及び必要に応じてステアリン酸カルシウム又は上記樹脂用添加剤等からなる混合物を、慣用されている方法に従い、例えば、該混合物を押し出し成形機を使用し、一般的には180～270℃程度、好ましくは220～250℃程度で均一な熔融樹脂組成物とし、押し出し、例えば120～200℃程度に冷却し、次いで、カッティングする方法を例示できる。

#### ポリオレフィン樹脂成形体

上記本発明のポリオレフィン樹脂組成物を成形するに際しては、射出成形、押出成形、ブロー成形、射出ブロー成形等の従来公知の成形方法のいずれをも使用できる。

何れの成形においても、熔融樹脂温度を200～300℃、より好ましくは220～250℃に設定した



後、溶融混合工程－押し出し工程－冷却工程を経て成形体とする。冷却温度は10～100℃、好ましくは20～60℃である。

5 一度押し出し成形により得たシートを用いて、樹脂の融点近傍の120～170℃、より好ましくは140～160℃に加温して真空成形することにより成形体を得ることも好ましい。

10 成形体の透明性、光沢、剛性が改善され、また、成形速度が向上するため、シリンジ、コネクター、バッグ、ボトル類、ケース類に成形されて、医療器具、理化学機器、衣装ケース、食品入れ容器、テープケース、工具や道具のケース等、多方面に利用できる。

### 実施例

15 以下に実施例を掲げて本発明を詳しく説明する。尚、ジアセタール組成物の硬度、流動性、ジアセタール粉末の平均粒径は、以下の方法により測定し、評価した。

#### (1) 硬度 (kg/cm<sup>2</sup>)

20 木屋式硬度計 K H T - 20 (木屋製作所製) を用いて粒状ジアセタール組成物の硬度 (破壊強度) を測定した後、単位面積当たりの値に換算し、その10回の平均値を算出した。

#### (2) 流動性

長さ 17 cm (L cm)、幅 13 cm、深さ 1 cm の清浄なステンレス製バットの一端に試料 4 g をフラットに置く。試料を置いたバットの一端を 1 cm 刻みで上昇させ、次いで 30 秒間静止する。この操作を繰り返し、試料のほぼ全量が落下したときの上昇させたバットの一端の水平面からの高さを計測する。同じ操作を 3 回繰り返し、その平均値 (H cm) を算定する。L と H の値より、水平面と試料のほぼ全量が落下したときのバットの底面との角度 ( $\theta$ ) を算定し [ $\theta = \sin^{-1} (H / L)$ ]、流動性の指標とする。H、即ち  $\theta$  の値が小さいほど、その流動性は良好である。

### (3) ジアセタール粉末の平均粒径

ジアセタール微粉末の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) は、堀場製作所製のレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」(商品名) を用いて測定した。

### (4) ジアセタール粒状物のみかけ比重

円柱状のジアセタール組成物については、ノギスを用いて円柱の寸法を測定し、その体積を算出し、また、当該円柱状組成物の正確な重量を測定し、重量の値を体積の値で除することにより、比重を測定した。

粉体の形態のジアセタール組成物のみかけ比重は、100 ml メスシリンダーを用いるタッピング最密充填

方法により測定した。

(5) 貯蔵安定性試験

粒状ジアセタール組成物を、製造直後に100gの量  
で、紙袋に入れ、全体に1kg/cm<sup>2</sup>の負荷をかけて、  
5 60℃のギヤーオープン中に3日間静置した。その後、  
オープンから取り出して室温まで放冷し、ブロッキング  
(即ち、試験した粒状のジアセタール組成物が、融着な  
どにより凝集して、より大きな粒状物に変化すること)  
の有無を目視で判定した。

10

なお、各実施例において、粒状ジアセタール組成物を  
構成するジアセタール粉末が、バインダーにより被覆さ  
れているがバインダーは内部にまで浸透していないこと  
を、下記の試験により確認した。

15 偏光顕微鏡を用いて、クロスニコル下に、1℃/minで  
昇温しながら、試料を観察した。バインダーが融解する  
時、ジアセタール粒子は融解しておらず、ジアセタール  
固体とバインダー液体との二相構造が認められた。この  
時、バインダー濃度の高い部分は暗く、ジアセタール部  
20 分は明るく観察される。二相構造の確認により、バイン  
ダーがジアセタール粒子内に浸透していないことが判る。

### 実施例 1

(a)平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (ベンジリデン) ソルビトール微粉末 100 重量部に対し、  
5 バインダーとしてポリプロピレンワックス (数平均分子  
量 4000、融点 =  $160^{\circ}\text{C}$ ) 10 重量部を添加して室  
温で均一に予備混合した後、 $180^{\circ}\text{C}$  に加熱しながら、  
該バインダーが溶融した状態で攪拌して、ポリプロピレ  
ンワックスが被覆された粉末状物を調製した。

次いで、当該粉末状物を  $40^{\circ}\text{C}$  に冷却しながらエック  
10 ペレーター押出式造粒機 (不二電機工業社製) を用い、  
5 mm の口径の開口部を有する目皿板を介して押し出す  
ことによりヌードル状組成物を得た。

得られたヌードル状組成物を 5 mm の長さに切断して  
断面直径の平均値が 5 mm であり、長さの平均値が 5  
15 mm の円柱状のジアセタール組成物を得た。

このものの硬度は  $15\ \text{kg}/\text{cm}^2$  であった。又、H 値  
は  $11\ \text{cm}$  ( $\theta = 40^{\circ}$ ) であった。みかけ比重は、  
1.0 であった。得られた円柱状のジアセタール組成物  
について貯蔵安定性試験を行ったところ、ブロッキング  
20 は認められなかった。

(b)ランダムポリプロピレン (エチレン含量 3 重量% の  
エチレン-プロピレンランダム共重合体 ;  $\text{MFR} = 6\ \text{g}$

- ／ 10 分) 100 重量部、ステアリン酸カルシウム  
0.03 重量部、イルガノックス 1010 (商品名、チ  
バ・ガイギー社製) 0.03 重量部、イルガフォス  
168 (商品名、チバ・ガイギー社製) 0.01 重量部  
5 及び上記で得られた円柱状のジアセタール組成物  
0.25 重量部を計量してドライブレンドした。

計量時及びドライブレンド時のいずれにおいてもジア  
セタール組成物に起因する粉塵は全く認められなかった。

- その後、240℃で押し出し機にて混合して均一熔融  
10 液とした後、押し出して得られた熔融樹脂ストランドを  
30℃の水により急冷し、次いで切断しペレットを得た。

(c)このペレットを使用し、40℃に金型温度を設定し、  
250℃の融液から射出成形法により厚さ1.0mmの  
シートを得た。

- 15 この厚み1.0mmのシートの透明性をJIS K  
7105に基づいてヘーズメーターを用いて測定したと  
ころ、ヘーズ値が15.0と、十分な透明性改良効果を  
認めた。

## 20 実施例 2

(a)平均粒径5 $\mu$ mの1, 3:2, 4-ビス-0-(ベン  
ンジリデン)ソルビトール微粉末100重量部に代えて

平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( p -  
メチルベンジリデン ) ソルビトール微粉末 100 重量部  
を使用し、バインダーとしてポリプロピレンワックス  
10 重量部に代えてステアシルモノグリセライド 14 重  
5 量部及びクエン酸 1 重量部を使用した他は実施例 1 と同  
様にして平均の断面直径が  $5\ \text{mm}$  であり、平均の長さが  
 $7\ \text{mm}$  の円柱状のジアセタール組成物を得た。

このものの硬度は  $25\ \text{kg} / \text{cm}^2$  であった。又、H 値  
は  $12\ \text{cm}$  (  $\theta = 45$  度 ) であった。みかけ比重は、  
10 1. 1 であった。また、貯蔵安定性試験を行ったところ、  
ブロッキングは認められなかった。

(b) この円柱状のジアセタール組成物を用いる以外は実  
施例 1 と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を得た。

計量時及びドライブレンド時に、ジアセタール組成物  
15 に起因する粉塵は全く認められなかった。

(c) 上記樹脂組成物を使用する以外は実施例 1 と同様に  
して得たシートの透明性を評価したところ、そのヘーズ  
値は 10. 0 であった。

## 20 実施例 3

(a) 平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( ベ  
ンジリデン ) ソルビトール微粉末 100 重量部に代えて

平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4-ビス-0-(3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール微粉末 100 重量部を使用し、バインダーとしてポリプロピレンワックス 10 重量部に代えて水添ひまし油 7 重量部及びステアリン酸アミド 5 重量部を使用した他は実施例 1 と同様にして平均の断面直径が 3 mm であり、平均の長さが 3 mm の円柱状のジアセタール組成物を得た。

このものの硬度は  $10\ \text{kg}/\text{cm}^2$  であった。又、H 値は 11 cm ( $\theta = 40$  度) であった。みかけ比重は、1.1 であった。また、貯蔵安定性試験を行ったところ、ブロッキングは認められなかった。

(b) この円柱状のジアセタール組成物を使用する以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

計量時及びドライブレンダー時に、ジアセタール組成物に起因する粉塵は全く認められなかった。

(c) 上記樹脂組成物を使用する以外は実施例 1 と同様にして得たシートの透明性を評価したところ、そのヘーズ値は 10.3 であった。

## 20 実施例 4

(a) 平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4-ビス-0-(ベンジリデン) ソルビトール微粉末 100 重量部に代えて

平均粒径  $20\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (ベンジリデン) ソルビトール微粉末 100 重量部を使用し、  
バインダーとしてポリプロピレンワックス 10 重量部に  
代えてステアリン酸 10 重量部を使用し、更に、ステア  
5 リン酸カルシウム 12 重量部を添加した他は実施例 1 と  
同様にして平均の断面直径が  $5\ \text{mm}$  であり、平均の長さ  
が  $5\ \text{mm}$  の円柱状のジアセタール組成物を得た。

このものの硬度は  $13\ \text{kg}/\text{cm}^2$  であった。又、H 値  
は  $7\ \text{cm}$  ( $\theta = 24$  度) であった。みかけ比重は 1. 0  
10 であった。また、貯蔵安定性試験を行ったところ、ブ  
ロッキングは認められなかった。

(b) この円柱状のジアセタール組成物を使用した以外は  
実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

計量時及びドライブレンド時に、ジアセタール組成物  
15 に起因する粉塵は全く認められなかった。

(c) 上記樹脂組成物を使用する以外は実施例 1 と同様  
にして得たシート of 透明性を評価したところ、そのヘーズ  
値は 15. 0 であった。

## 20 実施例 5

(a) 平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (ベンジリデン) ソルビトール微粉末に代えて平均粒径 10



5  $\mu\text{m}$  の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( p - エチルベンジ  
リデン ) ソルビトール微粉末を用い、バインダーとして  
ポリプロピレンワックス 10 重量部に代えてコハク酸 3  
重量部及びステアリン酸 5 重量部を用いた他は実施例 1  
と同様にして、平均の断面直径が 5 mm であり、平均の  
長さが 5 mm の円柱状のジアセタール組成物を得た。

このものの硬度は  $6\text{ kg/cm}^2$  であり、H 値は 11  
cm ( $\theta = 40$  度) であった。みかけ比重は 0.8 であ  
った。また、貯蔵安定性試験を行ったところ、ブロッキ  
10 ングは認められなかった。

(b) この円柱状のジアセタール組成物 0.3 重量部を用  
いる以外は実施例 1 と同様にして、ドライブレンドの後、  
ポリプロピレン樹脂組成物のペレットを得た。

ドライブレンド時に、ジアセタール組成物に起因する  
15 粉塵は全く認められなかった。

(c) 上記樹脂組成物を使用する以外は実施例 1 と同様に  
して厚さ 1.0 mm のシートを得、その透明性を評価し  
たところ、そのヘーズ値は 11.5 と十分な透明性改良  
効果を認めた。

20

### 比較例 1

円柱状ジアセタール組成物に代えて、平均粒径  $5\mu\text{m}$

の微粉末状、みかけ比重 0.18 の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (ベンジリデン) ソルビトールを使用した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造した。

計量時及びドライブレンド時に粉塵の発生を認めた。

5 又、H 値は 16 cm ( $\theta = 70$  度) であった。

また、上記微粉末状の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (ベンジリデン) ソルビトールについて貯蔵安定性試験を行ったところ、ブロッキングが認められた。

また、上記樹脂組成物を使用する以外は実施例 1 と同  
10 様にして得たシートの透明性を評価したところ、そのヘーズ値は 15.5 であった。

### 比較例 2

ジアセタール組成物を配合しない他は実施例 1 と同様  
15 にしてシートを調製し、このものの透明性を測定したところ、そのヘーズ値は 65.0 であった。

### 比較例 3

特開平 1 - 126352 号の実施例 1 に開示に基づき、  
20 ベヘン酸 / ステアリン酸等重量混合物をメタノールに 25 重量 % 濃度となるように溶解させてなる溶液 160 g を調製し、この溶液を 60 °C に加温した後、界面活性

剤としてセタノールのエチレンオキシド10モル付加体  
1. 2gを配合し、温水150gをゆっくりと加えて乳  
化液とした。この乳化液に、1, 3:2, 4-ビス-0  
- (p-メチルベンジリデン) ソルビトール粉体60g  
5 を加えて混合し、濾過し、温水洗浄し、乾燥すること  
により、粉体98gを得た。

この粉体は脂肪酸でコートされていた。このジアセタ  
ール組成物のみかけ比重は、0.35である。

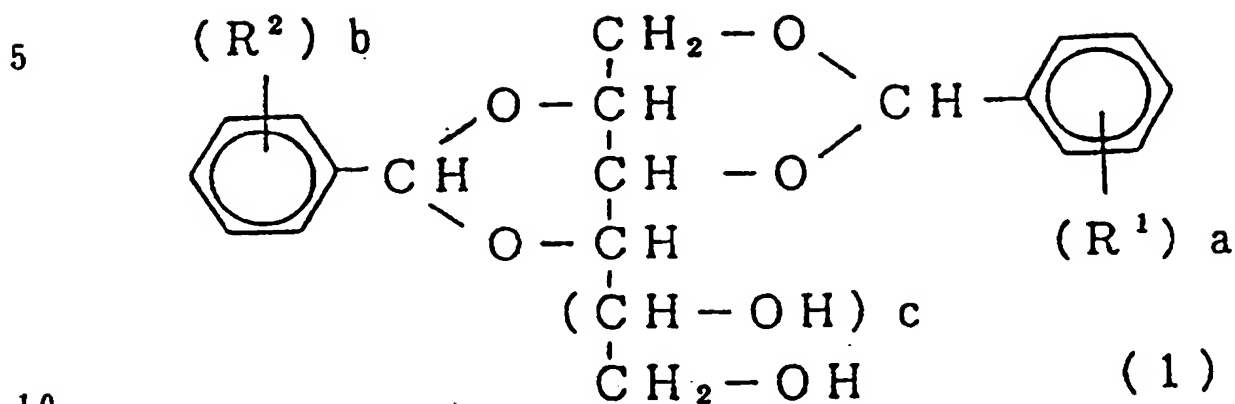
このジアセタール組成物について、貯蔵安定性試験を  
10 行ったところ、著しいブロッキングが発生した。この原  
因は、上記粉体全体の40重量%を占めるコーティング  
剤の高級脂肪酸の融着によるものと思われる。

#### 産業上の利用可能性

本発明に従い、ジアセタールの形態を粒状に変換する  
15 ことにより、従来の微粉末状物と比較してジアセタール  
が本来有する機能は保持したままで粉塵の発生を抑制し、  
作業環境を大幅に改善し、貯蔵安定性も改善し、更に、  
自動計量及び移送を容易にすることができる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (1)



[ 式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なって、夫々、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。a 及び b は、夫々、

15 1 ～ 5 の整数を示す。c は 0 又は 1 を示す。]

で表されるジアセタールの粉末及びバインダーを含む粒状ジアセタール組成物であって、

該粒状ジアセタール組成物は、上記一般式 (1) で表されるジアセタールの原料粉末及びバインダーを含む混合物を、該バインダーの融点又は軟化点以上であって且つ

20 ジアセタールの融点未満の温度で攪拌し、得られるコンパウンドを粒状に成形してなるか、又は、こうして得

られる粒状成形物を粉碎してなり、

上記粒状ジアセタール組成物中のジアセタール粉末の粒子は、バインダーにより結合されて集合しており、

5 上記粒状ジアセタール組成物中のバインダーは、各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面を被覆した状態で又は各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面に付着した状態で存在している

ことを特徴とする粒状ジアセタール組成物。

10 2. バインダーが、ジアセタールの融点以下の融点又は軟化点を有する少なくとも1種の有機化合物である請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

15 3. バインダーが、高級脂肪酸、高級アルコール、ポリプロピレングリコール、脂肪酸アルキルエステル、水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸、水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、  
20 脂肪族炭化水素、油脂、高級脂肪酸アマイド、ロジン及びロジン誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物である請求の範囲第1項又は第2

項に記載の粒状ジアセタール組成物。

4. バインダーが、ステアリン酸、ベヘニン酸、ダイ  
マー酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、クエン  
5 酸、リンゴ酸、コハク酸、ステアリルアルコール、ベヘ  
ニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-オクチ  
ルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、ブチル  
ステアレート、オクチルステアレート、クエン酸モノ  
（ジ又はトリ）ステアリルエステル、リンゴ酸モノステ  
10 アリルエステル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピ  
ン酸-2-エチルヘキシル、アジピン酸オクチル、アジ  
ピン酸ジイソノニル、アジピン酸ラウリル、ぬかろう、  
ペンタエリスリトールステアリン酸エステル、トリメチ  
ロールプロパンラウリン酸エステル、ジグリセリンステ  
15 アリン酸エステル、ポリエチレンワックス、ポリプロピ  
レンワックス及び水素化石油樹脂、グリセリルモノステ  
アレート、ステアリン酸アミド及びオレイン酸アミドよ  
りなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物であ  
る請求の範囲第1項又は第2項に記載の粒状ジアセター  
20 ル組成物。

5. バインダーが、ジアセタールの原料粉末100重

量部に対して、1～100重量部の量で使用する請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

5 6. 上記コンパウンドを粒状に成形してなり、みかけ比重0.5以上を有する請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

10 7. 上記コンパウンドを粒状に成形して得られる上記粒状成形物を粉碎してなり、みかけ比重0.4以上を有する請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

8.  $1 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の硬度を有する請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

15 9.  $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の硬度を有する請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

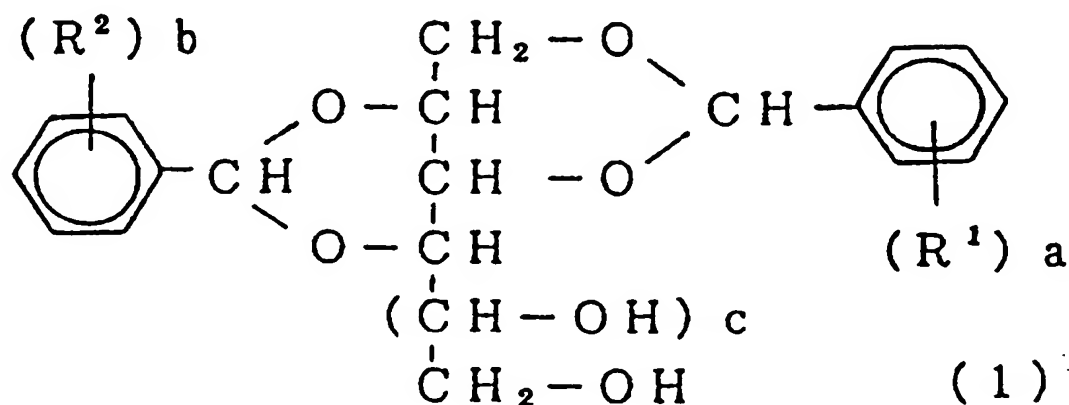
20 10. 断面直径の平均値が0.5～100mmであり、長さの平均値が0.5～100mmの円柱状である請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

11. 更に、乳酸、炭素数8～22の脂肪酸及び12

ーヒドロキシステアリン酸のリチウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸金属塩を含有する請求の範囲第1項に記載の粒状ジアセタール組成物。

12. 請求の範囲第1項に記載の粒状成形物の形態にあるジアセタール組成物を、更に粉碎して得ることができる粒径  $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$  の粉状ジアセタール組成物。

13. (a)ポリオレフィン樹脂及び(b)粒状ジアセタール組成物を含む混合物を加熱融解し、得られる熔融ポリオレフィン樹脂組成物を押し出し、ペレット化してなるポリオレフィン樹脂組成物であって、該粒状ジアセタール組成物が、一般式(1)





[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、夫々、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。a及びbは、夫々、1～5の整数を示す。cは0又は1を示す。]

5 で表されるジアセタールの粉末及びバインダーを含み、

該粒状ジアセタール組成物が、上記一般式(1)で表されるジアセタールの原料粉末及びバインダーを含む混合物を、該バインダーの融点又は軟化点以上であって且つジアセタールの融点未満の温度で攪拌し、得られるコンパウンドを粒状に成形してなるか、又は、得られた粒状成形物を粉砕してなるものであり、

上記粒状ジアセタール組成物中のジアセタール粉末の粒子は、バインダーにより結合されて集合しており、

上記粒状ジアセタール組成物中のバインダーは、各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面を被覆した状態で又は各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面に付着した状態で存在している

ことを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

20 14. 粒状ジアセタール組成物が、ポリオレフィン樹脂100重量部に対し、一般式(1)のジアセタール換算で、0.01～3重量部の量で存在する請求の範囲第

1 3 項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

1 5. バインダーが、ジアセタールの融点以下の融点  
又は軟化点を有する少なくとも1種の有機化合物である  
5 請求の範囲第1 3 項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

1 6. バインダーが、高級脂肪酸、高級アルコール、  
ポリプロピレングリコール、脂肪酸アルキルエステル、  
水酸基を1個有していても良い多価カルボン酸、水酸基  
10 を1個有していても良い多価カルボン酸エステル、多価  
アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン高級ア  
ルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニル  
エーテル、脂肪族炭化水素、油脂、高級脂肪酸アミド、  
ロジン及びロジン誘導体よりなる群から選ばれる少なく  
15 とも1種の有機化合物である請求の範囲第1 3 項に記載  
のポリオレフィン樹脂組成物。

1 7. バインダーが、ステアリン酸、ベヘニン酸、ダイ  
マー酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、クエ  
20 ン酸、リンゴ酸、コハク酸、ステアリルアルコール、ベ  
ヘニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-オク  
チルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、ブチ

ルステアレート、オクチルステアレート、クエン酸モノ  
（ジ又はトリ）ステアリルエステル、リンゴ酸モノステ  
アリルエステル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピ  
ン酸－２－エチルヘキシル、アジピン酸オクチル、アジ  
5 ピン酸ジイソノニル、アジピン酸ラウリル、ぬかろう、  
ペンタエリスリトールステアリン酸エステル、トリメチ  
ロールプロパンラウリン酸エステル、ジグリセリンステ  
アリン酸エステル、ポリエチレンワックス、ポリプロピ  
レンワックス及び水素化石油樹脂、グリセリルモノステ  
10 アレート、ステアリン酸アミド及びオレイン酸アミドよ  
りなる群から選ばれる少なくとも１種の有機化合物であ  
る請求の範囲第１３項に記載のポリオレフィン樹脂組成  
物。

15 18. バインダーが、ジアセタールの原料粉末１００  
重量部に対して、１～１００重量部の量で使用される請  
求の範囲第１３項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

19. 粒状ジアセタール組成物が、上記コンパウンド  
20 を粒状に成形してなり、みかけ比重０．５以上を有する  
請求の範囲第１３項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

20. 粒状ジアセタール組成物が、上記コンパウンドを粒状に成形して得られる上記粒状成形物を粉碎してなり、みかけ比重0.4以上を有する請求の範囲第13項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

5

21. 粒状ジアセタール組成物が、1～80 kg/cm<sup>2</sup>の硬度を有する請求の範囲第13項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

10

22. 粒状ジアセタール組成物が、5～30 kg/cm<sup>2</sup>の硬度を有する請求の範囲第13項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

15

23. 粒状ジアセタール組成物が、断面直径の平均値が0.5～100 mmであり、長さの平均値が0.5～100 mmの円柱状である請求の範囲第13項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

20

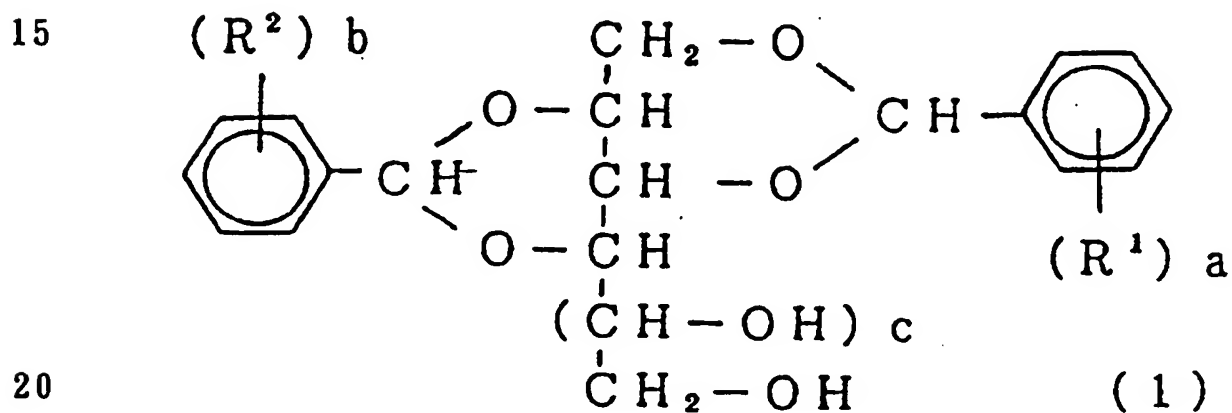
24. 粒状ジアセタール組成物が、更に、乳酸、炭素数8～22の脂肪酸及び12-ヒドロキシステアリン酸のリチウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩よりなる群から選ばれ

る少なくとも1種のカルボン酸金属塩を含有している請求の範囲第13項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

25. 粒状ジアセタール組成物が、上記粒状成形物の形態にあるジアセタール組成物を、更に微粉碎して得ることが出来る粒径  $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$  の粉状ジアセタール組成物である請求の範囲第13項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

26. 請求の範囲第13～25項のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物を成形して製造し得る成形体。

27. 一般式(1)



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、夫々、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。 $a$ 及び $b$ は、夫々、1～5の整数を示す。 $c$ は0又は1を示す。]

- 5    で表されるジアセタールの粉末とバインダーとを含み、  
該ジアセタール粉末の粒子がバインダーにより結合されて集合しており、該バインダーが各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面を被覆した状態で又は各ジアセタール粒子の表面の一部又は全面に付着した状態で存在している粒状成形物の形態又は該粒状成形体の粉碎物の形態  
10    にある粒状ジアセタール組成物の製造方法であって、

(i)上記一般式(1)で表されるジアセタールの原料粉末及びバインダーを含む混合物を、該バインダーの融点又は軟化点以上であって且つ該ジアセタールの融点未満  
15    の温度で攪拌する工程、

(ii)得られるコンパウンドを粒状に成形し、必要ならば、得られた粒状成形物を粉碎する工程  
を包含する製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00420

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L23/00, C08K5/15, C08K9/04, C07D493/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L23/00-23/36, C08K5/15, 9/04, C07D493/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-245843, A (EC Kagaku K.K.), September 24, 1996 (24. 09. 96), Claims (Family: none)	1-5
		13-18
A		26
		6-12
		19-25
X	JP, 1-126352, A (EC Kagaku Kogyo K.K.), May 18, 1989 (18. 05. 89), Claims ; page 3, upper right column, line 14 to page 4, upper left column, line 16 (Family: none)	27
		1-5
		13-18
A		26
		6-12
		19-25
		27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
May 11, 1998 (11. 05. 98)Date of mailing of the international search report  
May 26, 1998 (26. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L23/00, C08K5/15, C08K9/04,  
C07D493/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L23/00-23/36, C08K5/15, 9/04  
C07D493/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 8-245843, A (イーシー化学株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5 13-18 26 6-12 19-25 27
X A	J P, 1-126352, A (イーシー化学工業株式会社) 18. 5月. 1989 (18. 05. 89) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄14行-第4頁左上欄16行 (ファミ リリーなし)	1-5 13-18 26 6-12 19-25 27

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 98

国際調査報告の発送日

26.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松井 佳章

4 J

7446

電話番号 03-3581-1101 内線 3459